

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B01D 53/36

(11) 공개번호 특1999-007143
(43) 공개일자 1999년01월25일

(21) 출원번호 특1998-023130
(22) 출원일자 1998년06월19일
(30) 우선권주장 97-163717 1997년06월20일 일본(JP)
(71) 출원인 가부사끼가이샤 히다찌 세이사꾸쇼 가나이 쓰도무
일본 101 도교도 지요다쿠 간다 스루가다이 4쵸메 6반지
(72) 발명자 간노, 슈이찌
일본 이바라끼켄 히다찌시 이시나자카쵸 1-17-13
이케다, 신조
일본 이바라끼켄 나카군 도카이무라 스와마 1-171-11
야스다, 겐
일본 도교도 네리마쿠 다카노다이 1-13-21-309
야마시타, 히사오
일본 이바라끼켄 히다찌시 하나야마쵸 2-22-7
아즈하타, 시게루
일본 이바라끼켄 히다찌시 이시나자카쵸 2-40-18
다마타, 신
일본 이바라끼켄 히가시이바라끼군 오아라이마찌 이소하마 28
이리에, 가즈요시
일본 이바라끼켄 히다찌시 조난쵸 3-2-1 스께가와다이로 407
(74) 대리인 장수길, 주성민

심사청구 : 없음

(54) 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법, 촉매 및 분해 처리 장치

요약

본 발명은 CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 등과 같이 할로겐으로서 불소만을 함유하는 불소 화합물을 저온에서 양호한 효율로 분해 처리하는 방법, 높은 분해율과 긴 촉매 수명을 갖는 분해 촉매 및 분해 처리 장치를 제공한다.

본 발명에 의해 할로겐으로서 불소만을 함유하는 불소 화합물을 양호한 효율로 분해 처리할 수 있다.

대표도

도2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1의 처리 공정을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 각 촉매의 C_2F_6 분해율을 나타내는 그래프이다.

도 3은 $Ni/(Ni+Al)$ 의 몰%에 따른 C_2F_6 분해율을 나타내는 그래프이다.

도 4는 $Zn/(Zn+Al)$ 의 몰%에 따른 C_2F_6 분해율을 나타내는 그래프이다.

도 5는 반응 온도에 따른 CHF_3 , CF_4 및 C_2F_6 의 분해율을 나타내는 그래프이다.

도 6은 반응 시간에 따른 C_2F_6 분해율을 나타내는 그래프이다.

도 7은 반응 온도에 따른 SF_6 및 C_2F_6 의 분해율을 나타내는 그래프이다.

도 8은 반응 온도에 따른 CF_3 , CF_4 및 C_2F_6 의 분해율을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 처리 장치의 한 예를 나타내는 개략도이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|---------------------------|--------------|
| 1 CF_4 등의 불소 화합물 | 7 배출 가스 |
| 2 N_2 | 8 반응기 |
| 3 공기 | 9 촉매 |
| 4 수증기 | 10 가열기 |
| 5 반응 가스 | 11 배출 가스 세정조 |
| 6 분해 가스 | 12 분무 수단 |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 등과 같이 할로겐으로서 불소를 함유하는 화합물을 저온에서 양호한 효율로 분해 처리하는 방법, 촉매 및 분해 처리 장치에 관한 것이다.

CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 등과 같이 할로겐으로서 불소만을 함유하는 할로겐 화합물 가스는 반도체 에칭제, 반도체 세정제 등에 대량으로 사용되고 있다. 그러나, 이들 물질이 대기로 방출되는 경우, 지구의 온난화를 일으킨다는 사실이 판명되었다.

CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 등의 가스는 분자 구성 성분으로서 불소 (F)를 많이 함유하고 있다. 불소는 모든 원소 중에서 가장 전기 음성도가 높고, 화학적으로 매우 안정된 물질을 형성한다. 특히, CF_4 , C_2F_6 등은 분자내 힘이 강하고, 반응성이 빈약한 물질이다. 이러한 성질로 인해, 연소 등으로 분해시키는 경우에는 고온으로 가열할 필요가 있어, 대량의 에너지를 소비한다. 또한, 고온에서의 분해 반응은 생성되는 플루오르화수소 등의 가스에 의한 장치 재료의 부식 속도가 커서, 적절한 분해처리 방법이 없는 것이 현재의 실정이다.

분해 처리 방법으로서 현재 제안되고 있는 것은 고온에서의 연소 기술이다. 그러나, 이 방법에서는 프로판 등의 가연 가스를 사용하기 때문에, 연소에 의해 대량의 CO_2 및 유해 물질인 NO_x 가 생성된다. 또한, 프로판 등의 가연 가스를 사용하기 때문에 폭발의 위험성이 있다. 또한, 1000°C 근처에서 연소하기 때문에, 할로겐 화합물의 분해로 생성되는 부식성 가스에 의해 로브(爐壁)이 손상되어 보수의 빈도가 높아지기 때문에 운전 비용이 많이 든다. 따라서, 보다 저온에서 동시에 유해 물질을 생성하지 않고 분해할 수 있는 기술이 필요하다.

할로겐 화합물의 분해 촉매에 대해서, 지금까지 여러 가지 특허가 출원되어 있으나, 본 발명의 대상 가스인 할로겐으로서 불소만을 함유하는 할로겐 화합물을 분해하였다는 보고는 알려져 있지 않다. 일본 특허 공개 제91-66388호 공보에는 티타니아를 포함하는 촉매에 의한 할로겐 화합물의 가수분해에 대하여 기재되어 있으나, 할로겐으로서 불소만을 함유하는 CF_4 에 대해서는 분해 성능을 나타내지 않는다고 기술하고 있다.

또한, 문헌 [Chem. Lett., (1989) pp. 1901-1904]에 기재되어 있는 바와 같이, 오까자키 등은 Fe_2O_3 /활성탄을 사용하여 $\text{CFC-14}(\text{CF}_4)$ 를 가수 분해하는 것을 시도하였으나 분해되지 않았다. 할로겐으로서 불소만을 함유하는 불소 화합물의 분해에 대해서는, 일본 특허 공개 제95-116466호 공보에 플루오르화수소 처리 무기 산화물로 이루어진 분해제를 사용한 예가 보고되어 있는 정도이다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 등과 같이 할로겐으로서 불소만을 함유하는 불소 화합물을 저온에서 양호한 효율로 분해 처리하는 방법, 높은 분해율과 긴 촉매 수명을 갖는 분해 촉매 및 분해 처리 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 발명자들은 CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 등과 같이 할로겐으로서 불소만을 함유하는 화합물을 저온에서 또한 고효율로 분해가 가능하며, 또한 분해 가스 중의 부식성 가스에 의한 장치의 부식이 일어나기 어려운 분해 처리 방법의 검토를 상세히 진행한 결과, 본 발명에 이르렀다.

발명의 구성 및 작용

즉, 할로겐으로서 불소만을 함유하고, 그 불소를 탄소, 황 및 질소로부터 선택된 원소와의 화합물로서 포함하는 가스 스트림을 수증기의 존재하에 알루미늄 (Al)을 포함하여 이루어진 촉매와 약 200 내지 800°C 에서 접촉시키고, 상기 불소 화합물을 가수분해하여 가스 스트림 중의 상기 불소 화합물을 플루오르화수소로 전환시키는 방법을 발견하였다.

대상 가스인 CF_4 , C_2F_6 등과 같이 할로겐으로서 불소만을 함유하는 화합물은 전기 음성도가 높은 불소의 성질로 인해 분자 내력이 강하고, 반응성이 빈약한 물질이며, 산소와의 반응에서는 거의 분해되지 않는다. 즉, H_2O 를 첨가함으로써 처음으로 높은 분해율이 얻어진다.

본 발명의 대상인 불소 화합물은 할로겐으로서 불소만을 함유하는 할로겐 화합물이다. 화합물의 구성 성분으로서는 불소, 탄소, 황, 질소 등이고, 화합물의 한 예로서는 CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , C_2F_6 , C_2HF_5 , $C_2H_2F_4$, $C_2H_3F_3$, $C_2H_4F_2$, C_2H_5F , C_3F_8 , $CH_3OCF_2CF_3$, C_4F_8 , C_6F_8 , SF_6 , NF_3 등이다.

본 발명의 불소 화합물 분해 처리 방법에 있어서, Al을 포함하여 이루어진 촉매를 사용한다. Al은 산화물의 형태로 사용된다. Al은 단독으로 사용할 수도 있으나, 그 밖에 Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Pt, Co, Zr, Ce, Si 중 적어도 한 성분과 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 이들 촉매에 S를 첨가하여 촉매의 분해 활성을 높일 수도 있다.

촉매 성능으로서 필요한 것은 높은 분해율과 긴 촉매 수명을 갖는 것이다. 이들의 성능을 나타내는 촉매를 상세히 검토한 결과, 사용하는 원료에 따라 Al_2O_3 단독으로도 높은 분해 성능을 갖게 할 수 있다는 것을 발견하였다.

Al과 Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Pt, Co, Zr, Ce, Si 중 적어도 한 성분을 포함하여 이루어지는 촉매를 사용함으로써, Al을 단독으로 사용하는 경우보다도 분해율을 높일 수 있다. 이들 촉매 중에서, Al은 Al_2O_3 , 또는 첨가한 금속 성분과 복합 산화물의 상태로 존재한다. Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si는 산화물, 또는 Al과의 복합 산화물의 상태로 존재한다.

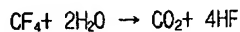
이들 촉매로서는, Al:M (=Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si 중 적어도 하나)의 원자비는 Al이 50 내지 99 몰%이고, M이 1 내지 50 몰%인 것이 바람직하다. 또한, Al과 Pt로 이루어지는 촉매에서는, Pt를 0.1 내지 2 중량% 함유하는 것이 바람직하다. Al 이외의 첨가 성분의 양을 상기 범위내로 함으로써 높은 분해율이 얻어진다.

긴 촉매 수명을 얻기 위해서는, 촉매 중에 Al_2O_3 의 결정화를 억제하는 것이 효과적이며, Ni, Zn 등을 함유하여 $NiAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ 등과 같이 첨가한 금속 성분과 Al을 복합 산화물로 하는 것이 바람직하다. 촉매 성능 향상의 방법으로서, 촉매 중에 S를 첨가하는 방법이 있다. S의 첨가 방법으로서, 촉매 제조시에 황산염을 사용하거나, 또는 황산을 사용하는 등의 방법을 적용할 수 있다. 촉매 중의 S는 SO_4 이온 형태 등으로 존재하고, 촉매의 산성질을 높이는 역할을 한다. S의 양은 0.1 내지 20 중량%가 바람직하다.

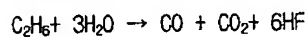
본 발명의 분해 처리 방법에서는, CF_4 , C_2F_6 등의 불소 화합물을 함유하는 가스 스트림 중에 산소를 첨가할 수도 있다. 분해 가스 중의 CO 등의 산화 반응에 사용할 수 있다.

불소 화합물의 분해 반응의 대표적인 반응에는 하기 반응식 1 내지 5와 같은 것이 있다.

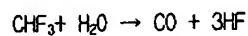
반응식 1



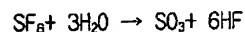
반응식 2



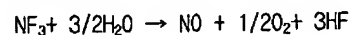
반응식 3



반응식 4



반응식 5



반응식 2 및 3의 반응에서는 CO가 생성되지만, 본 발명의 촉매는 CO 산화 성능도 가지므로, 산소가 존재하면 CO를 CO_2 로 할 수 있다.

첨가하는 수증기의 양은 처리하는 불소 화합물 중의 F의 수와 적어도 동등한 수소 분자가 존재하도록 조절할 필요가 있다. 이로 인해, 화합물 중의 불소를 플루오르화수소로 전환할 수 있고, 후처리하기 쉬운 형태가 될 수 있다.

불소 화합물을 가수분해하는 온도는 약 200 내지 800°C가 바람직하다. 적어도 탄소, 불소 및 수소로 구성되는 불소 화합물을 처리하는 경우의 반응 온도는 약 500 내지 800°C가 바람직하다. 800°C를 초과하는 고온에서 사용하면, 고분해율은 얻어지지만, 촉매의 열화가 빨라진다. 또한, 장치 재료의 부식 속도가 급격히 빨라진다. 반대로 200°C 미만의 온도에서는 분해율이 낮아진다.

할로겐으로서 불소만을 함유하고, 그 불소를 탄소, 황 및 질소로부터 선택된 원소와의 화합물로서 포함

하는 가스 스트림을 촉매와 접촉시킴에 있어서는, 가스 스트림 중에 불소 화합물의 함유량을 0.1 내지 10 용량%로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 용량%이다. 또한, 공간 속도는 시간 당 100 내지 10,000이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 시간당 100 내지 3,000이다. 공간 속도 (h^{-1})는 반응 가스의 유량 (ml/h)/촉매량 (ml)으로 구해진다.

본 발명에 의한 불소 화합물 분해 처리 방법에 있어서는, 분해 생성물로서 플루오르화수소, 이산화탄소 등이 생성된다. 그 밖에 SO_2 , SO_3 등의 황 산화물 및 NO , NO_2 등의 질소 화합물이 생성되는 경우도 있다. 이들 생성물을 중화 제거하기 위하여 알칼리 용액을 분무 세정하는 것이 바람직하며, 이에 의해 결정 석출 등에 의한 배관의 폐색이 일어나기 어렵게 할 수 있다. 알칼리 용액 중에 분해 가스를 버블링 하는 방법 또는 충전탑을 사용하여 세정하는 방법도 가능하다. 또한, 알칼리성의 고체를 사용할 수도 있다. 알칼리로서는 수산화칼슘이나 수산화나트륨의 수용액, 또는 슬러리액 등의 일반 알칼리 시약을 사용할 수도 있다.

본 발명의 촉매를 제조하기 위한 A1 원료로서는 γ -알루미나, γ -알루미나와 δ -알루미나의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 특히, 베마이트를 A1의 원료로 사용하여, 소성에 의해 산화물을 형성한 것은 높은 분해 활성을 나타낸다.

본 발명의 촉매를 제조하기 위한 각종 금속 성분의 원료로서는 질산염, 황산염, 암모늄염, 염화물 등을 사용할 수 있다. Ni 원료로서는 질산니켈이나, 황산니켈 등을 사용할 수 있다. 이들의 수화물도 사용할 수 있다. Ti 원료로서는 황산티탄, 티타니아졸 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 촉매 제조 방법은 통상의 촉매 제조에서 사용되는 침전법, 함침법, 혼련법 등 어느 것이나 사용 가능하다.

또한, 본 발명에서의 촉매는 그대로 입상, 벌집상 등으로 성형하여 사용할 수 있다. 성형법으로서는 압출 성형법, 타점 성형법, 전동 조립법 등 목적에 따라 임의의 방법을 채용할 수 있다. 또한, 세라믹이나, 금속제의 벌집상이나, 판에 코팅하여 사용할 수 있다.

본 발명의 처리 방법을 실시하기 위해 사용되는 반응기는 통상의 고정상, 이동상 또는 유동상형이 좋으나, 분해 생성 가스로서 HF 등의 부식성 가스가 발생하기 때문에, 이를 부식성 가스에 의해 손상되기 어려운 재료로 반응기를 구성하여야 한다.

본 발명의 처리 방법을 실시하기 위해 사용되는 처리 장치는 전술한 반응기 이외에 가스 스트림 중의 불소 화합물 농도를 조절하는 수단, 예를 들면 가스 스트림에 대하여 질소 또는 공기 또는 산소를 공급하는 수단, 가스 스트림과 상기 촉매를 200 내지 800℃의 온도에서 접촉시키기 위해 적어도 한쪽을 가열하는 수단, 상기 불소 화합물을 분해하기 위한 수증기를 상기 가스 스트림에 대하여 첨가하는 수단, 상기 반응기에 충전된 촉매에 상기 가스 스트림이 접촉함으로써 생성된 분해 생성물을 알칼리 수용액으로 세정하여 그 분해 생성물 중의 이산화탄소 일부와, SO_2 , SO_3 등의 황 산화물 및 NO , NO_2 등의 질소 화합물 일부와, 플루오르화수소를 중화시키는 배출 가스 세정조를 구비한다. 배출 가스 세정조의 후단계에 알칼리 세정에 의해 중화되지 못한 상기 분해 생성물 중의 일산화탄소, 황산화물, 질소산화물을 흡착제 등에 의해 흡착하는 수단을 설치하는 것은 더욱 바람직하다.

기존의 설치된 반도체 공장에 본 발명의 불소 화합물 함유 가스의 처리 방법을 적용할 수 있다. 반도체 공장에는 일반적으로 산성분 가스의 배출 가스 처리 장치가 있기 때문에, 이를 이용하여 본 발명의 촉매만을 CF_4 등의 불소 화합물의 배출 가스 라인에 설치하고, 수증기를 첨가하여 가열하면, 불소 화합물을 분해 처리할 수 있다.

또한, 본 발명의 장치 전체 또는 일부를 트럭 등에 적재하고, 폐기된 불소 화합물이 들어있는 bombe (bombe)가 저장된 장소로 이동하여, 함유되어 있는 불소 화합물을 빼내고, 직접 처리할 수 있다. 또한, 배출 가스 세정조 내의 세정액을 순환시키는 순환 펌프나 배출 가스 중의 일산화탄소 등을 흡착하는 배출 가스 흡착조를 동시에 탑재할 수도 있다. 또한, 발전기 등을 탑재할 수도 있다.

본 발명의 불소 화합물의 분해 처리 방법은 저온에서 할로겐 화합물을 분해할 수 있어 운전 비용을 감소시킬 수 있다.

불소 화합물 함유 가스를 처리하는 경우, 분해되고 생성되는 HF 등의 산 성분에 의한 장치 재료의 부식이 문제가 되지만, 본 발명에 의하면, 사용하는 온도가 저온이기 때문에 부식 속도가 느리고, 장치의 보수 빈도도 감소될 수 있다.

본 발명의 불소 화합물의 분해 처리 방법은 불소 화합물을 분해하는 촉매 반응 공정과 분해 생성 가스 중의 산 성분을 중화 제거하는 배출 가스 세정 공정으로 이루어지며, 장치를 소형화할 수 있다.

불소 화합물의 분해는 수증가와 반응에 의해 이루어지기 때문에, 분해 처리 방법으로서의 안정성이 높고, 가연 가스를 사용한 경우와 같은 폭발 등의 위험성이 없다.

실시예

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은 이들 실시예만으로 제한되는 것은 아니다.

도 1은 반도체 �칭 공정에서 사용되는 경우의 할로겐 화합물의 분해 처리 공정의 한 예를 나타낸다.

�칭 공정에서는, 감압한 �칭로 내에 CF_4 등의 할로겐 화합물 (1)을 넣고, 플라즈마로 20분 동안 여기하여, 반도체와 반응시킨다. 그 후, 챔버내를 N_2 (2)로 치환하고, 할로겐 화합물의 농도를 수 퍼센트로 희석하여, 약 10 l/분의 속도로 �칭로에서 배출하고 있다.

이 배출 가스에 가스 첨가기 (3)에 의해 공기를 첨가하고, CF_4 등의 할로겐 화합물을 희석하였다. 이

때, 질소를 첨가하여 희석할 수도 있다. 또한, 질소와 산소를 첨가하여 희석할 수도 있다. 이 희석 가스에 다시 수증기 첨가 (4)에 의해 수증기를 첨가한 반응 가스 (5)를 분해 공정에 보낸다. 분해 공정은 촉매를 충전한 반응기를 사용하여 실시한다. 반응 가스 중의 할로겐 화합물의 농도는 약 0.5 내지 1%이다.

분해 공정에서는, 반응 가스 (5)를 시간당 1,000의 공간 속도 (공간속도 (h^{-1}) = 반응 가스의 유량 (ml/h)/촉매량 (ml))의 조건으로 Al을 포함하여 이루어진 촉매와 약 200 내지 800°C에서 접촉시킨다. 이 경우, 반응가스를 가열할 수도 있으며, 전기로 등으로 촉매를 가열할 수도 있다. 분해 가스 (6)는 배출 가스 세정 공정에 보내진다. 배출 가스 세정 공정에서는, 분해 가스 (6)에 알칼리 수용액이 분무 되고, 분해 가스 중의 산 성분이 제거된 배출 가스 (7)가 시스템 밖으로 방출된다. CF_4 등의 할로겐 화합물의 분해율은 반응 가스 (5)와 배출 가스 (7)를 FID (Flame Ionization Detector) 가스 크로마토그래피, TCD (Thermal Conductivity Detector) 가스 크로마토그래피를 사용하여 분석하고, 입구 및 출구의 물질 출입량에 의해 구한다.

도 9에서는 본 발명의 처리 장치의 한 예를 나타낸다. 반응기 (8)은 Al을 포함하는 촉매 (9)를 충전한 것이며, 반응기 전체가 가열기 (10)에서 가열되도록 되어 있다. 또한, 반응기 (8)의 후단계에 알칼리 용액의 분무 수단 (12)을 갖는 배출 가스 세정조 (11)를 구비하고 있다.

실시예 1

본 실시예에는 각종 불소 화합물 분해 촉매의 활성을 조사한 예이다.

순도 99% 이상의 C_2F_6 가스에 공기를 첨가하여 희석하였다. 이 희석 가스에 다시 수증기를 첨가하였다. 수증기는 약 0.2 ml/분으로 반응관 상부에 미세관 펌프를 사용하여 순수한 물을 공급하여 가스화시켰다. 반응 가스 중의 C_2F_6 농도는 약 0.5%이었다. 이 반응 가스를 전기로에 의해 반응관 외부로부터 소정의 온도로 가온시킨 촉매와 시간당 2,000의 공간 속도로 접촉시켰다.

반응관은 내경 32mm의 인코넬제의 반응관으로서, 촉매층을 반응관 중앙에 가지고 있으며, 내부에 외경 3mm의 인코넬제의 열전대 보호관을 가지고 있다. 촉매층을 통과한 분해 생성 가스는 플루오르화칼륨 용액 중에 버블링시켜, 시스템 밖으로 방출하였다. C_2F_6 의 분해율은 FID 가스 크로마토그래피, TCD 가스 크로마토그래피에 의해 하기 수확식 1로 구하였다.

$$\text{분해율}(\%) = \frac{\text{FID에서 검출된 분해 생성물의 총량}}{\text{반응 가스 중의 } C_2F_6 \text{의 총량}} \times 100$$

상기 조건에서의 시험에 제공된 각 촉매의 제조법을 하기에 나타낸다.

촉매 1:

시판의 베마이트 분말을 120°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g을 300°C에서 0.5시간 동안 소성하고, 다시 소성 온도를 700°C로 올려서 2시간 동안 소성하였다. 수득된 분말을 금형에 넣고, 500 kgf/cm²의 압력으로 압축 성형하였다. 성형품을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매는 Al_2O_3 로 이루어진다.

촉매 2:

시판의 베마이트 분말을 120°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산아연 6수화물 85.38 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300°C에서 약 2시간 동안 건조 시키고, 700°C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Zn = 91:9 (몰%)이었다. 이 촉매는 Al 산화물, Zn 산화물 이외에 $ZnAl_2O_4$ 의 복합 산화물을 포함한다.

촉매 3:

시판의 베마이트 분말을 120°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 황산니켈 6수화물 50.99 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300°C에서 약 2시간 동안 건조 하고, 700°C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ni = 91:9 (몰%)이었다. 이 촉매는 Al 산화물, Ni 산화물, $NiAl_2O_4$ 의 복합 산화물 및 S 산화물을 포함한다.

촉매 4:

시판의 베마이트 분말을 120°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 300 g에 질산티탄 6수화물 125.04 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300°C에서 약 2시간 동안 건조 시키고, 700°C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ti = 91:9 (몰%)이었다. 이 촉매는 Al 산화물, Ni 산화물 및 $NiAl_2O_4$ 의 복합 산화물을 포함한다.

촉매 5:

시판의 베마이트 분말을 120°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 300 g과 30% 황산티탄 용액 354.4g을 순수한 물 약 300g을 첨가하면서 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300°C에서 약 5시간 동안 건조 시키고, 700°C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ti = 91:9 (몰%)이었다.

촉매 6:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산철 9수화물 115.95 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Fe = 91:9 (몰%)이었다.

촉매 7:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 염화제2주석 수화물 95.43 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Sn = 91:9(몰%)이었다.

촉매 8:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 디니트로디암민 백금(II) 질산 용액 (백금 농도, 4.5 중량%) 22.2 g을 순수한 물 200 ml로 희석한 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 Al_2O_3 100 중량%에 대하여 백금을 0.68 중량% 포함하고 있었다.

촉매 9:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 300 g에 질산코발트 6수화물 125.87 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Co = 91:9 (몰%)이었다.

촉매 10:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산지르코닐 2수화물 76.70 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Zr = 91:9 (몰%)이었다.

촉매 11:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산세륨 6수화물 124.62 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ce = 91:9 (몰%)이었다.

촉매 12:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 300 g에 20 중량%의 실리카졸 129.19 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Si = 91:9 (몰%)이었다.

상기 촉매 1 내지 12의 반응 온도 700℃에서의 시험 결과를 도 2에 나타낸다. Al과 Zn으로 이루어진 촉매 및 Al과 Ni로 이루어진 촉매의 분해 활성이 다른 것보다 상당히 높다. 이어서, Al과 Ti로 이루어진 촉매의 분해 활성이 높다. 촉매 3이 촉매 4보다 높은 활성을 갖는 것은 S의 효과라 생각된다.

실시예 2

본 실시예는 실시예 1의 촉매 4와 동일한 Al 원료 및 Ni 원료를 사용하고, Al과 Ni의 조성을 변화시킨 촉매를 제조하여, C_2F_6 의 분해 활성을 조사한 결과이다.

촉매 4-1:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산니켈 6수화물 8.52 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ni = 91:9 (몰%)이었다.

촉매 4-2:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 300 g에 질산니켈 6수화물 66.59 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ni = 95:5 (몰%)이었다.

촉매 4-3:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산니켈 6수화물 210.82 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ni = 80:20 (몰%)이었다.

촉매 4-4:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산니켈 6수화물 361.16 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ni = 70:30 (몰%)이었다.

촉매 4-5:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산니켈 6수화물 562.1 g을 혼합하고, 물을 첨가하면서 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Ni = 60:40 (몰%)이었다.

촉매 4, 촉매 4-1 내지 4-5의 활성은 C_2F_6 농도를 2%로하고, 공급하는 순수한 물의 양을 약 0.4 ml/분으로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 조사하였다. 시험 개시 6시간 후의 분해율을 도 3에 나타낸다. $Ni/(Ni+Al)$ 의 몰%가 20 내지 30 몰%일 때가 활성이 가장 높고, 이어서 5 내지 40 중량%일 때에 활성이 높다.

실시예 3

본 실시예는 실시예 1의 촉매 2와 동일한 Al 원료 및 Zn 원료를 사용하고, Al과 Zn의 조성을 변화시킨 촉매를 제조하여, 활성을 조사한 것이다.

촉매 2-1:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산아연 6수화물 215.68 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Zn = 80:20 (몰%)이었다.

촉매 2-2:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 200 g에 질산아연 6수화물 369.48 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Zn = 70:30 (몰%)이었다.

촉매 2-3:

시판의 베마이트 분말을 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 건조 분말 126.65 g에 질산아연 6수화물 96.39 g을 용해시킨 수용액을 첨가하고 혼련시켰다. 혼련 후, 250 내지 300℃에서 약 2시간 동안 건조시키고, 700℃에서 2시간 동안 소성하였다. 소성물을 분쇄하고 채로 분리하여, 입경 0.5 내지 1 mm로 한 다음, 시험용으로 제공하였다. 완성 후의 촉매 조성은 원자비로 Al:Zn = 85:15 (몰%)이었다.

촉매 2, 촉매 2-1 내지 2-3의 활성은 C_2F_6 농도를 2%로하고, 공급하는 순수한 물의 양을 약 0.4 ml/분으로 한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 조사하였다. 시험 개시 6시간 후의 분해율을 도 4에 나타낸다. $Zn/(Zn+Al)$ 의 몰%가 10 내지 30 몰%일 때가 가장 활성이 높다.

실시예 4

본 실시예는 반응 온도를 변경하면서 CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 의 분해를 실시한 결과이다. 시험 조건은 공간 속도를 시간당 1,000으로 하고, 할로겐 화합물을 공기 대신에 질소로 희석한 것 이외는 실시예 1과 동일하다. 촉매는 실시예 2의 촉매 4-3을 사용하였다. 각 반응 온도에서의 시험 결과를 도 5에 나타낸다. Al과 Ni로 이루어진 촉매는 CHF_3 , CF_4 에 대하여 높은 분해 활성을 가진다. 또한, 이들의 불소 화합물에 대하여는, 600℃ 정도의 낮은 온도에서도 높은 활성을 가진다.

실시예 5

본 실시예는 C_2F_6 의 분해에서 수증기의 영향을 조사한 결과이다. 시험 조건은 공간 속도를 시간당 1,000으로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하다. 촉매는 실시예 1의 촉매 4를 사용하고, 반응 온도는 700℃로 하였다. 시험은 반응 개시로부터 2시간까지 수증기를 공급하고, 그 후, 수증기의 공급을 정지하였다. 5시간 후에 다시 수증기를 공급하기 시작하였다. 시험 결과를 도 6에 나타낸다. 수증기 첨가시에 분해율이 높아져서, C_2F_6 의 분해가 가수분해에 의한 것이 분명해졌다.

실시예 6

본 실시예는 Al과 Ni로 이루어진 촉매 4-3을 사용하여, SF_6 , C_2F_6 의 분해를 실시한 결과이다. SF_6 의 시험 조건은 순도 99% 이상의 SF_6 가스를 사용하고, 공간속도를 시간당 1,000으로 하고, SF_6 를 공기 대신에 질소로 희석한 것 이외는, 실시예 1과 동일하다. C_2F_6 의 시험 조건은 실시예 1과 동일하다. 시험 결과를 도 7에 나타낸다.

반응관 입구의 반응 가스 중의 SF_6 양과 알칼리 흡수조 통과 후의 분해 가스 중의 SF_6 양을 TCO 가스 크로마토그래피에 의해 측정하고, 하기 수학적 2에 의해 분해율을 구한 결과, 반응 온도 550 내지 700℃에서의 SF_6 분해율은 99% 이상이었다. C_2F_6 의 분해 시험에서는 700℃ 이상의 반응 온도에서 높은 분해율이

얻어졌다.

실시예 7

실시예 7

본 실시예는 Al과 Ni로 이루어진 촉매 4-3을 사용하고, NF_3 의 분해를 실시한 결과이다. 시험 조건은 순도 99% 이상의 NF_3 가스를 사용한 것 이외는, 실시예 6과 동일하다. 반응 온도를 700°C 로 하였다.

반응관 입구의 반응 가스 중의 NF_3 양과 알칼리 흡수조 통과 후의 분해 가스 중의 NF_3 양을 TCD 가스 크로마토그래피에 의해 측정하고, 하기 수확식 3에 의해 분해율을 구한 결과, 분해율은 99% 이상이었다.

실시예 8

실시예 8

Al과 Zn을 원자비로 Al:Zn = 85:15 (몰%) 포함하는 촉매를 사용하여, CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 의 분해를 실시하였다. CF_4 의 분해는 순도 99% 이상의 CF_4 가스에 공기를 첨가하여 희석하고, 다시 수증기를 첨가하여 소정의 온도에서 촉매와 접촉시킴으로써 실시하였다. 공간 속도는 시간당 1,000이다.

반응 가스 중의 CF_4 농도는 약 0.5%이다. 수증기는 CF_4 가스의 약 50배가 되도록 유량을 조절하였다. CHF_3 및 C_2F_6 의 분해도 동일하게 실시하였다.

도 8에 시험 결과를 나타낸다. Al과 Zn으로 이루어진 촉매는 CHF_3 , CF_4 에 대하여 높은 분해 활성을 나타내고, C_2F_6 대해서는 700°C 전후 또는 그 이상의 온도로 하면, 높은 분해 활성을 나타내는 것이 분명해졌다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, CF_4 , C_2F_6 등과 같이 할로겐으로서 불소만을 함유하는 할로겐 화합물을 양호한 효율로 분해 처리할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

할로겐으로서 불소를 함유하고, 그 불소를 탄소, 질소 및 황으로부터 선택된 원소와의 화합물로서 포함하는 가스 스트림을 수증기의 존재하에 약 200°C 내지 800°C 의 온도에서 불소 화합물 분해 촉매와 접촉시켜 상기 가스 스트림 중의 불소 화합물을 가수분해하는 방법에 있어서, 상기 불소 화합물을 포함하는 가스 스트림을 알루미늄 (Al)을 포함하여 이루어진 촉매와 접촉시켜, 상기 불소 화합물을 플루오르화수소로 전환시키는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불소 화합물을 포함하는 가스 스트림을, Al을 포함하고, Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si 및 Pt 중에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 촉매와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 촉매가 S를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 촉매를 구성하는 성분이 각 성분 단독의 산화물 또는 Al과 다른 성분과의 복합 산화물의 상태로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 불소 화합물을 포함하는 가스 스트림이 CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 및 C_5F_8 로 이루어진 불소 화합물 중 적어도 하나를 포함하고, 그 불소 화합물을 CO 와 CO_2 중 적어도 한쪽 및 HF로 분해하는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 불소 화합물을 포함하는 가스 스트림이 SF_6 으로 이루어진 불소 화합물을 포함하고, 상기 SF_6 을 SO_2 와 SO_3 중 적어도 한쪽 및 HF로 분해하는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 불소 화합물을 포함하는 가스 스트림이 NF_3 으로 이루어진 불소 화합물을 포함하고, 상기 NF_3 을 NO 와 NO_2 중 적어도 한쪽 및 HF 로 분해하는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 8

할로겐으로서 불소를 포함하고, 그 불소를 탄소, 질소 및 황으로부터 선택된 원소와의 화합물로서 포함하는 가스 스트림을 수증기의 존재하에 약 200 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 불소 화합물 분해 촉매와 접촉시켜, 상기 가스 스트림 중의 불소 화합물을 가수분해하는 방법에 있어서, 상기 가스 스트림을 알루미늄(Al)을 포함하여 이루어지는 촉매와 접촉시켜 상기 불소 화합물을 플루오르화수소로 전환시킨 다음, 이어서 상기 플루오르화수소를 포함하는 가스 스트림을 알칼리 수용액에 접촉시켜 중화시키는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 방법.

청구항 9

할로겐으로서 불소만을 함유하는 할로겐 화합물을 가수분해하기 위해 사용하는 촉매에 있어서, 알루미늄(Al) 산화물을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리용 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서, Al 과 Zn , Ni , Ti , Fe , Sn , Co , Zr , Ce , Si 및 Pt 중에서 선택된 적어도 하나로 이루어지고, $\text{Al}:\text{M}$ (M 은 Zn , Ni , Ti , Fe , Sn , Co , Zr , Ce 및 Si 중 적어도 하나임)의 원자비가, Al 이 50 내지 99 몰%이며, M 이 1 내지 50 몰%임을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리용 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서, S 를 0.1 내지 20 중량% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리용 촉매.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 각 성분이 각 성분의 단독 산화물 또는 Al 과 다른 성분과의 복합 산화물의 상태로 존재하는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리용 촉매.

청구항 13

제10항에 있어서, Al 과 Pt 로 이루어지고, Pt 를 0.1 내지 2 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리용 촉매.

청구항 14

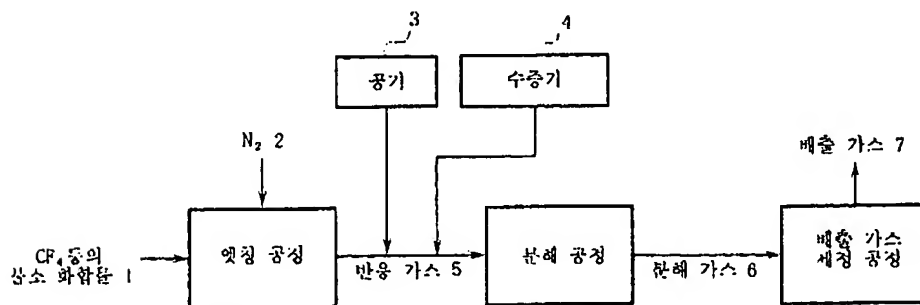
불소 화합물 분해 촉매를 충전한 반응기, 그 반응기에 도입되는 불소와 탄소, 황, 질소의 한 화합물에 질소, 산소 및 공기 중 어느 하나를 첨가하여 불소 화합물을 포함하는 가스 스트림으로 하는 첨가기, 상기 반응기 내의 촉매와 그 반응기에 공급되는 가스 스트림 중 적어도 한쪽을 약 200 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하기 위한 가열기, 및 상기 불소 화합물을 가수분해하기 위한 수증기를 상기 가스 스트림에 대하여 첨가하는 수증기 첨가기를 구비한 불소 함유 화합물의 분해 처리 장치에 있어서, 상기 반응기에 알루미늄(Al)을 포함하여 이루어진 촉매를 충전시킨 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 장치.

청구항 15

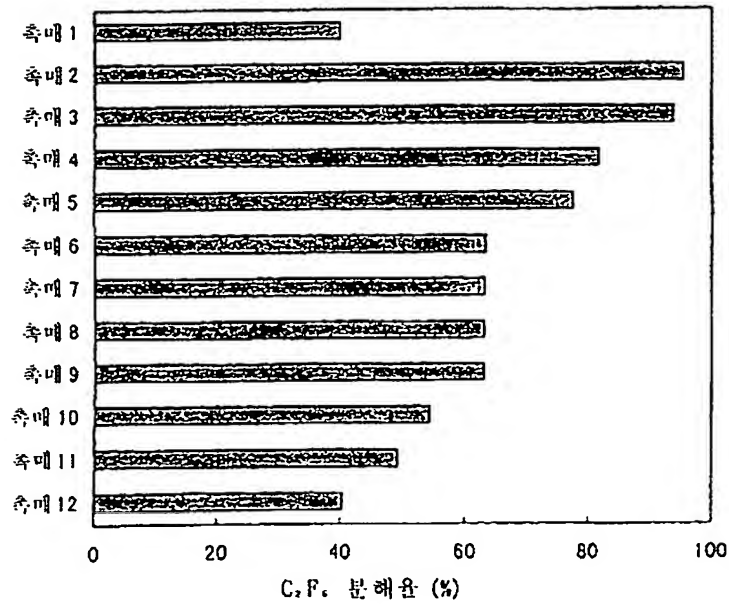
제14항에 있어서, 상기 반응기의 후단계에 그 반응기로부터 배출된 가스 스트림을 알칼리 수용액으로 세정하기 위한 배출 가스 세정조를 구비한 것을 특징으로 하는 불소 함유 화합물의 분해 처리 장치.

도면

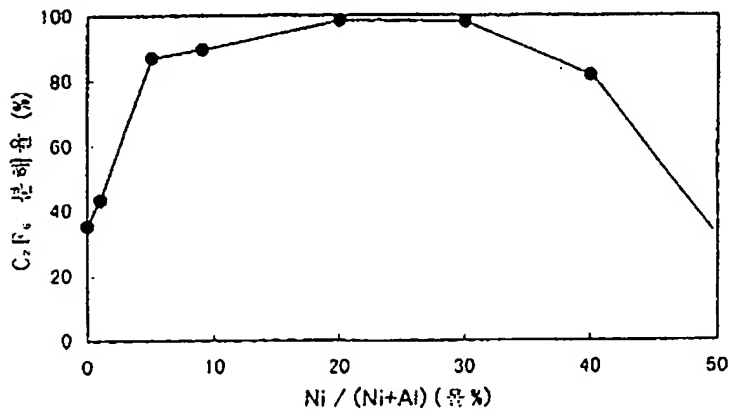
도면1



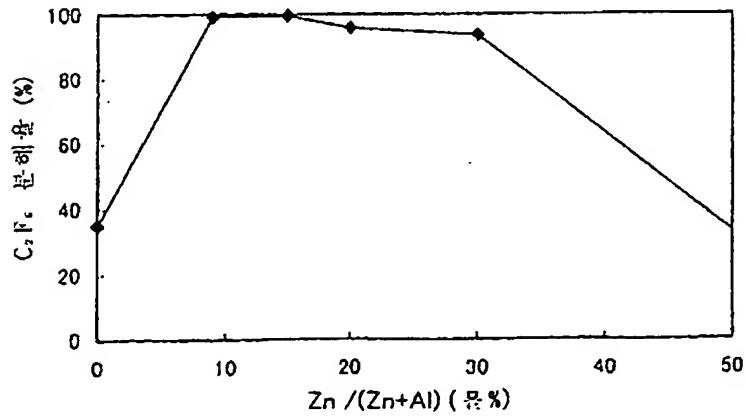
도면2



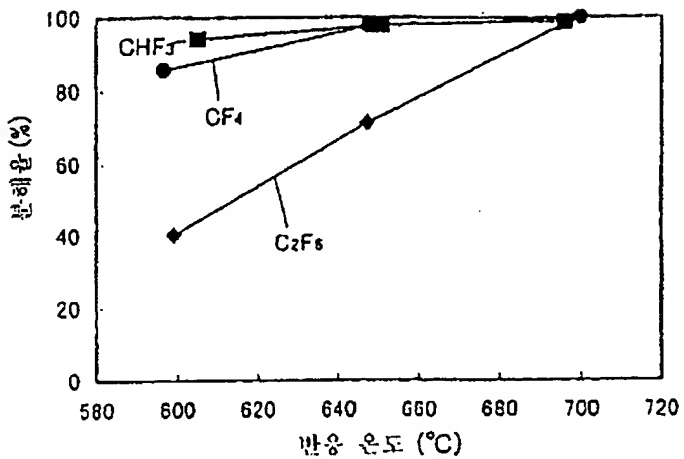
도면3



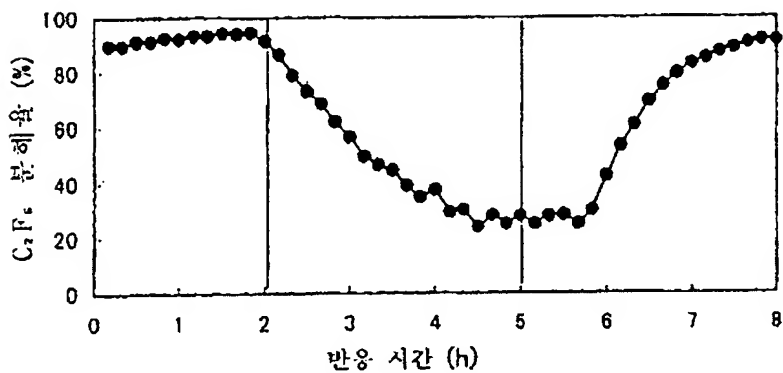
도면4



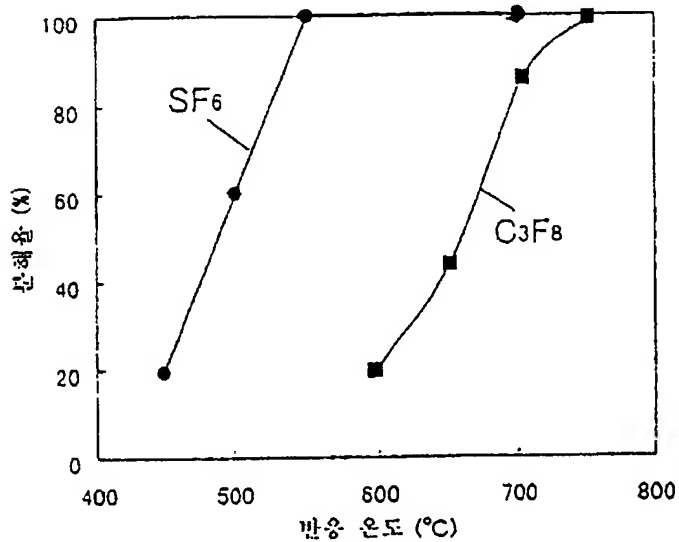
도면5



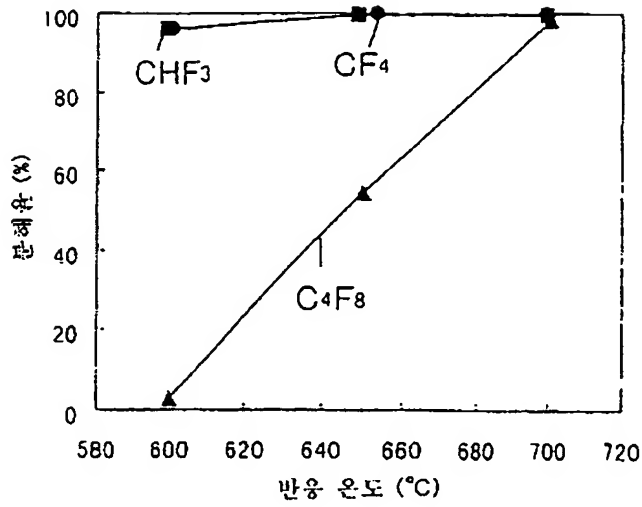
도면6



도면7



도면8



도면9

